

Über die Halbleitereigenschaften intermetallischer Verbindungen (CdSb)

Justi, Eduard
Lautz, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 4, 1952,
S. 107-116



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Über die Halbleitereigenschaften intermetallischer Verbindungen (CdSb)

Von **Eduard Justi** und **Günter Lautz**

Mit 8 Abbildungen

Summary: The well known stoichiometric intermetallic compounds of binary systems, as f. i. Au-Cu, show minima of electrical resistivity connected with their high crystallographic order. Such compounds reach approximately the resistivity of the pure components. In contradiction to these older statements the authors report about new experiments with other binary alloys, f. ez. Cd-Sb which show a sharp increase of resistivity by 4 to 5 orders of magnitude when stoichiometric composition is being reached.

The new measurements of the temperature dependence of resistivity between 10° to 700° abs. prove in accordance with the Halleffect, the magnetic increase of resistance, the thermoelectric force and the rectifying properties that these intermetallic compounds behave as veritable intrinsic resp. extrinsic semiconductors. Pure stoichiometric CdSb can reach $\varrho_{293^{\circ}} = 2,4$ Ohm-cm.

A theoretical explanation of these experimental statements is given in terms of the electron theory of metals. The authors point out how the CdSb with its known rhombic crystal structure becomes semiconductive by completion of the seventh Brillouinzone.

In conclusion the authors discuss the possibilities of technical use of such intermetallic semiconducting compounds instead of Ge and Si in diodes or transistors.

Binäre Legierungen ohne Mischungslücken pflegen die in der Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes ϱ von der Zusammensetzung zu zeigen; die beiden reinen Komponenten besitzen minimale Widerstände, und dazwischen steigt ϱ parabolisch bis zu einem Höchstwert für die äquimolekulare Konzentration an. Dieser Sachverhalt läßt sich bekanntlich leicht verstehen, wenn man mit Nordheim die Leitungselektronen als „Röntgenwellen“ behandelt, die an zwei Atomsorten mit den verschiedenen Streufaktoren ψ_1, ψ_2 gestreut werden und wenn man die resultierende Streuung S nach den bekannten v. Laueschen Interferenzformeln dem Zusatzwiderstand ϱ_2 proportional setzt²⁾³⁾.

Bei geeigneter Wärmebehandlung kann sich in solchen Legierungsreihen ein Ordnungszustand ausbilden, z.B. im System Au-Cu nach Pospišil⁴⁾ derart, daß bei der Zusammensetzung AuCu_3 die Au-Atome die Eckpunkte, die Cu-Atome die Würfelflächenmitten des fortbestehenden kubisch-flächenzentrierten Gitters besetzen. Im Zusammenhang mit dieser röntgenographisch festgestellten Ordnung tritt für AuCu_3 ein Widerstandsminimum auf, ebenso für die intermetallische Verbindung AuCu , bei der ebenfalls annähernd die niedrigen ϱ -Werte der reinen Komponenten erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit werden wir nun über einige Ergebnisse berichten, die phänomenologisch im Widerspruch zu den erläuterten Ordnungs-Unordnungsvorgängen stehen. So zeigen die intermetallischen Verbindungen im System Cd-Sb oder im System Mg-Sn gerade im Bereich der geordneten Phasen scharfe Maxima des elektrischen Widerstandes, die um so aus-

geprägt werden, je reiner die Ausgangssubstanzen sind und je besser die stöchiometrische Zusammensetzung getroffen wird.

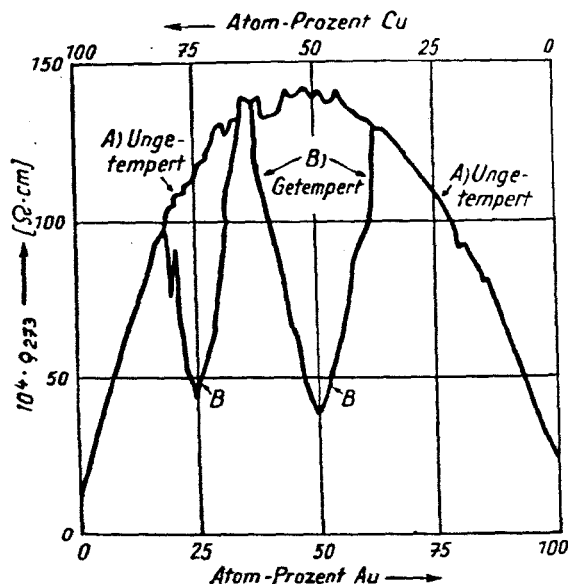


Abb. 1. Spezifischer elektrischer Widerstand des Systems Cu-Au bei 0 °C als Funktion der Zusammensetzung nach Pospišil¹⁾.

Die experimentellen Untersuchungen erstrecken sich auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, die Widerstandsänderung im magnetischen Quersfeld, den Hall-Effekt, die differentiale Thermokraft, die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl und die Gleichrichtereigenschaften. Die dabei aufgefundenen Eigenschaften zeigen, daß diese intermetallischen Verbindungen im reinsten Zustand Eigenhalbleiter sind und bei Verunreinigungen zu Störstellenhalbleitern werden können. Theoretische Überlegungen im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle zeigen am Beispiel des CdSb, daß eine Deutung der vorliegenden Experimente möglich ist, da eine bestimmte Brillouinzone durch die Valenzelektronen der Atome in einer Elementarzelle gerade voll besetzt wird.

Der so aufgefunden neue Halbleitertyp hat neben seiner grundsätzlichen auch eine praktische Bedeutung, wie Gleichrichteruntersuchungen an den reinsten Proben erkennen lassen.

A. Experimentelle Ergebnisse

1. Die elektrische Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit

Beim CdSb finden wir den in Abb. 2 dargestellten Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit zwischen -263°C und $+420^{\circ}\text{C}$. Die untersuchten Proben zeigen abweichend von den Metallen ein reines Halbleiterverhalten,

obschon es sich doch um eine Metallegierung handelt. Die Störstellenkonzentration der einzelnen Versuchsstäbe ist unterschiedlich groß. Bei tiefen Tempera-

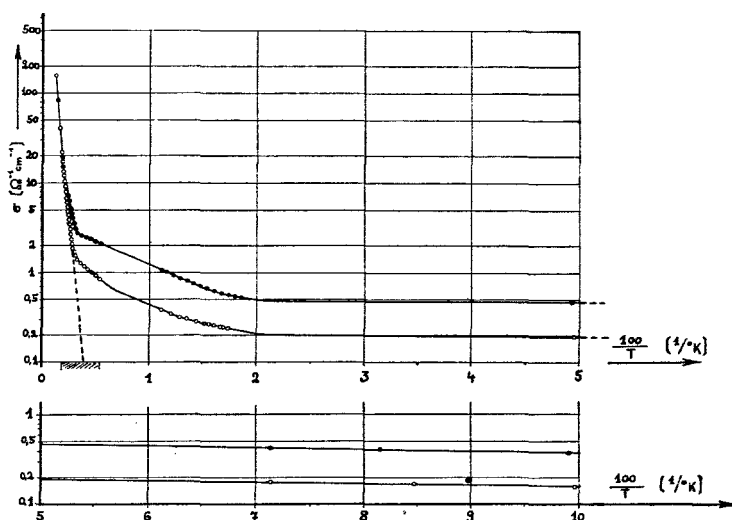


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von CdSb zwischen -263°C und $+420^{\circ}\text{C}$. Proben Nr. 232 und 252.

turen existiert ein für den Halbleiter charakteristisches Exponentialgesetz der Form

$$\sigma = A e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$$

mit einer kleinen Aktivierungsenergie ε ; bei Temperaturen oberhalb 100°C messen wir eine größere Aktivierungsenergie, während im Zwischengebiet noch ein dritter Wert für ε zu existieren scheint. Wir können daher den Temperaturverlauf durch einen dreigliedrigen Ausdruck

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + A_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}} + A_3 e^{-\frac{\varepsilon_3}{2kT}}$$

annähern.

Die untersuchten Proben besitzen zwei Störniveaus mit kleineren Aktivierungsenergien, während der größte Wert von ε wohl dem Eigenleitungsanteil zugeordnet werden darf. Dafür spricht auch, daß die elektrischen Leitfähigkeiten aller bisher untersuchten Proben unterschiedlicher Störstellenkonzentrationen schließlich in den Eigenleitungsast übergehen. Um weitere Feinheiten bei diesem Übergang ablesen zu können, ist in der Abb. 3 noch einmal der Verlauf der Leitfähigkeitskurven mit mehreren 100 Meßpunkten vergrößert für drei verschiedene Proben zwischen -80°C und $+250^{\circ}\text{C}$ dargestellt worden. Die aus Raumgründen untereinander angeordneten Kurvenstücke sind entsprechend ihren Abszissenwerten nebeneinander gezeichnet zu denken. Deutlich heben sich hier das mittlere Störstellenniveau und die

Eigenleitung hervor. Der für diese charakteristische Abstand des oberen Randes des Valenzbandes bis zum unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes ergibt sich

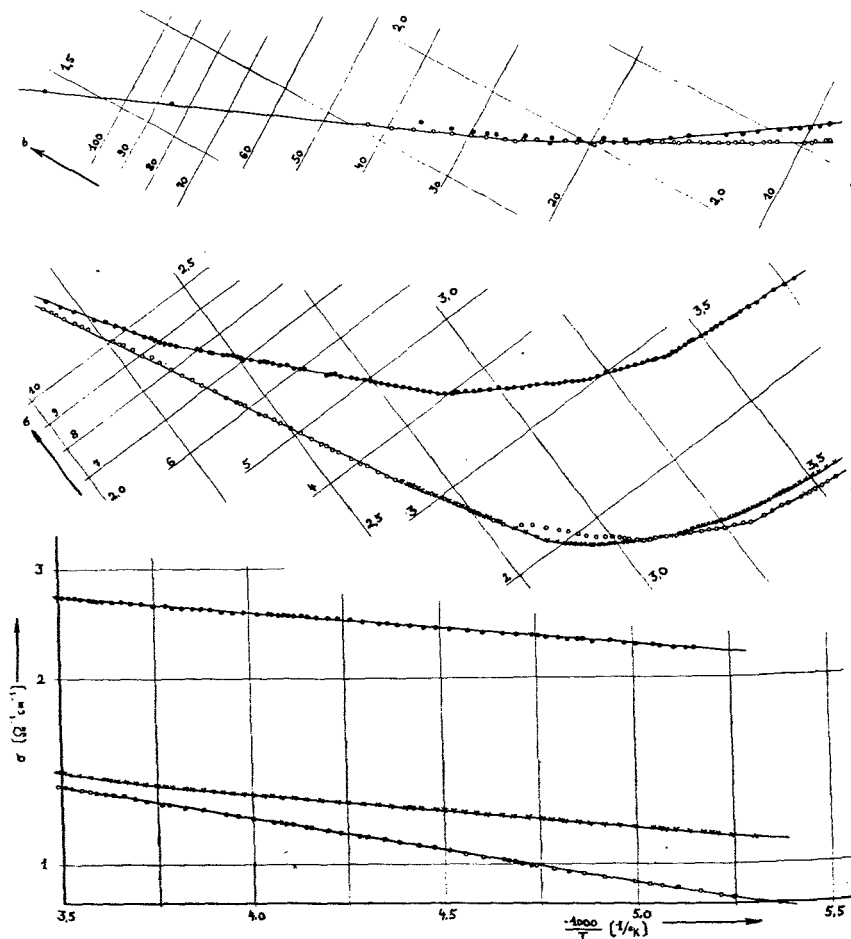


Abb. 3. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des CdSb von der reziproken absoluten Temperatur zwischen -80°C und $+250^{\circ}\text{C}$. Proben Nr. 232, 252 und 292.

aus den Experimenten zu etwa $0,5\text{ eV}$. Der Bandabstand ist also etwas kleiner als beim Germanium. Eine Extrapolation der Eigenleitung bis zur Zimmertemperatur herunter ergibt einen spezifischen Widerstand von $2,4\text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.

2. Der Hall-Effekt und die Widerstandsänderung im magnetischen Quersfeld

Um unterscheiden zu können, ob es sich bei den Störniveaus um Akzeptoren oder Donatoren handelt, können wir die Hall-Effektmessungen heranziehen.

Da es uns zunächst nur auf das Vorzeichen der Hallkonstanten ankam und Eucken und Gehlhoff in einem anderen Zusammenhang mit unreineren Substanzen derartige Messungen vorgenommen haben, sollen hier diese Ergebnisse qualitativ übernommen werden⁵⁾. Die Hallkonstante ist im gesamten Konzentrationsbereich der Cd-Sb-Legierungen positiv. Ebenso zeigen die im nächsten Abschnitt erläuterten Thermokraftwerte ein positives Vorzeichen, das auch bei tieferen Temperaturen erhalten bleibt. Daher müssen wir annehmen, daß die benutzten CdSb-Proben Mangelhalbleiter sind, deren Akzeptortermine durch die auch in den spektroskopisch reinen Ausgangssubstanzen enthaltenen Spuren anderer Metalle wie z.B. 0,017% Pb bedingt sind.

Ohne daß wir hier auf die näheren Details eingehen wollen, zeigen nämlich theoretische Überlegungen, daß ein Überschuß der einen oder anderen Metallkomponente stets nur Elektronen spendende Terme erzeugen kann^{6) 7) 8)}. Nach Analysenergebnissen ist die Stöchiometrie der untersuchten Proben weit unter 1⁰/₁₀₀ gewahrt. Daher erscheint es plausibel, daß die evtl. Einwirkung dieser Donatortermine hier nicht ausschlaggebend ist.

Schließlich wird die Hallkonstante im allgemeinen noch zur Bestimmung der Beweglichkeit der Ladungsträger benutzt. Da das CdSb aber eine sehr hohe differentielle Thermokraft hat und zu erwarten ist, daß andere galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte sich bei der Messung der Hallkonstanten überlagern und diese in unkontrollierter Weise fälschen können, bestimmen wir die Beweglichkeit über die magnetische Widerstandsänderung. Für den einfachen Mangelhalbleiter gilt dabei die Beziehung

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_H}{\sigma_0} = \frac{4 - \pi}{\pi} \left(\frac{9\pi^2}{64} \right) \mu^2 H^2,$$

wo σ_H die Leitfähigkeit im Magnetfeld H und σ_0 diejenige außerhalb des Feldes und μ die Beweglichkeit der Defektelektronen bedeuten.

Experimentell können wir die quadratische Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom magnetischen Querfeld gut verifizieren. Um Störungen durch Temperatureinflüsse zu vermeiden, haben wir die Messungen zunächst nur bei Fixpunkten der Temperaturskala vorgenommen. Abb. 4 zeigt die Widerstandsänderungen als Funktion von H^2 bei siedendem Wasserstoff (20,4°K), stark stickstoffhaltiger flüssiger Luft (78°K) und bei Zimmertemperatur (291,2°K). Die so berechneten μ -Werte sind in der folgenden Tabelle 1 für drei verschiedene Proben angegeben. Die Beweglichkeiten liegen hier in der gleichen Größenordnung wie die der Ladungsträger beim Silizium.

Tabelle 1

Probe-Nr.	Temperatur (°K)	Beweglichkeit (cm ² /Volt · sec)
232	20,4	592
	78,0	459
	291,2	386
252	20,4	660
	78,0	489
	291,2	362
292	291,2	362

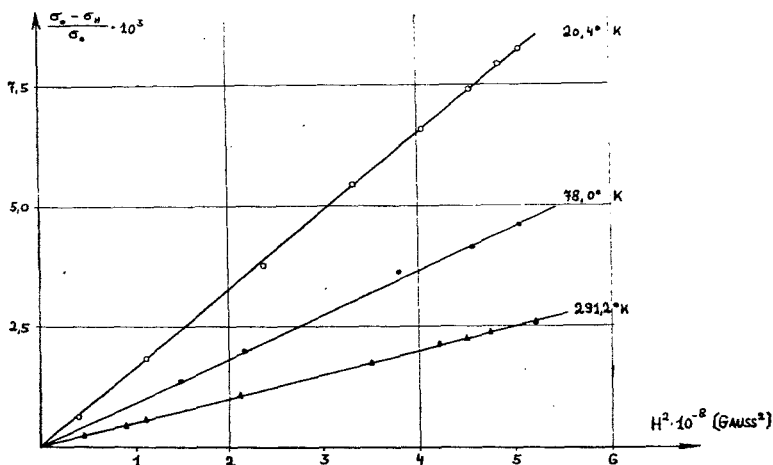


Abb. 4. Widerstandsänderung des [CdSb] im magnetischen Querfeld bei 20,4°K, 78°K und 291,2°K. Probe Nr. 252.

3. Die differentielle Thermkraft

Die Halbleitereigenschaften des CdSb bedingen eine sehr hohe differentielle Thermkraft φ . Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen φ und der

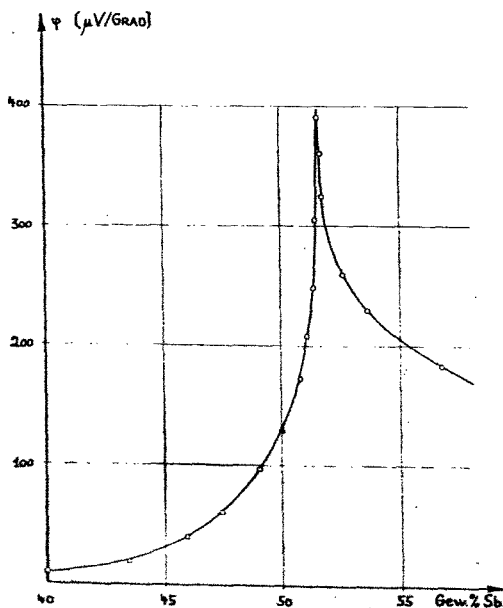


Abb. 5. Die differentielle Thermkraft im System Cd-Sb als Funktion der Sb-Konzentration.

Sb-Konzentration in Gew.-% im System Cd-Sb. Auffallend ist das scharfe Maximum von φ , dessen Betrag in starkem Maße von der Störstellenkonzentration und den Herstellungsbedingungen abhängt. Qualitativ entspricht der Kurvenverlauf dem des elektrischen Widerstandes und dem der Hallkonstanten.

Diese Messungen ermöglichen eine Abschätzung der Lage der Fermischen Grenzenergie, die im Leitungsmechanismus der Metalle und Halbleiter eine so bedeutende Rolle spielt. Doch müssen wir bezüglich weiterer Einzelheiten auf unsere ausführlicheren Darstellungen verweisen^{6) 7) 8)}.

4. Die Wiedemann-Franz-Lorenz'sche Zahl

Bekanntlich ist das Verhältnis der thermischen zur elektrischen Leitfähigkeit bei den Metallen eine lineare Funktion der absoluten Temperatur. Es gilt quantitativ

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L,$$

wo L die Wiedemann-Franz-Lorenz'sche Zahl bedeutet, deren Wert bei $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2/\text{Grad}^2$ liegen sollte. Alle Abweichungen von diesem Betrag deuten darauf hin, daß in dem betrachteten Leiter kein freies Elektronengas mehr vorliegt. So ergeben die Messungen der Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Zahl beim CdSb ein Maximum, dessen Wert 6000mal so groß ist wie der eines idealen Elektronenleiters (Abb. 6).

Diese Ergebnisse deuten im Zusammenhang mit den Thermokraftmessungen ihrerseits auf eine gegenüber den Metallen stark verringerte Elektronenkonzentration hin.

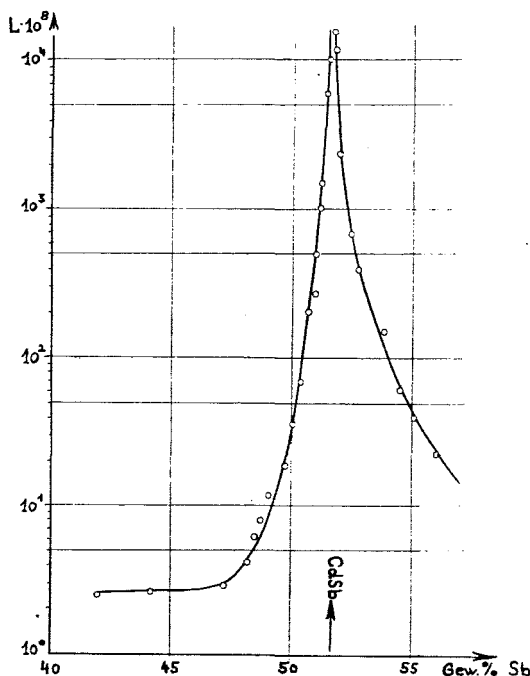


Abb. 6. Die Wiedemann-Franz-Lorenz'sche Zahl in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration im System Cd-Sb.

5. Gleichrichtereigenschaften

Neben dem Hall-Effekt und der differentiellen Thermokraft können auch Gleichrichteruntersuchungen Aufschluß über die Art der Ladungsträger in einem Halbleiter geben. Aus diesem Grunde haben wir zunächst einige orientierende Handversuche vorgenommen und in einem primitiven Rundfunkdetektor den Kristall durch CdSb-Proben ersetzt und die Oberfläche mit einer W- oder Ag-Spitze abgetastet.

Die an den Detektor gelegte 50 Hz-Wechselspannung wurde an die waagerechten Ablenkplatten eines Kathodenstrahloszillographen gegeben, während die senkrechten Platten über den K.O.-Verstärker eine dem fließenden Strom proportionale Spannung aufnahmen. So konnten mit Fremdsynchronisation Gleichrichterkennlinien photographiert werden.

Die Abb. 7 und 8 zeigen zwei an derselben Probe aufgenommene Oszillogramme, von denen das erste vom n -Typ, das zweite vom p -Typ ist. Offensichtlich gibt es also p - und n -leitende Bereiche nebeneinander, wobei die

p-leitenden Bereiche aber weitaus in der Überzahl vorhanden sind, wie es dem Vorzeichen von Hall-Effekt und Thermokraft entspricht. Daß außerdem

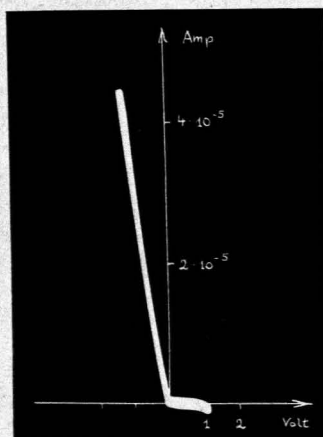


Abb. 7. Gleichrichterkennlinie einer CdSb-Probe.
Richtverhältnis 1 : 73, *n*-Typ.

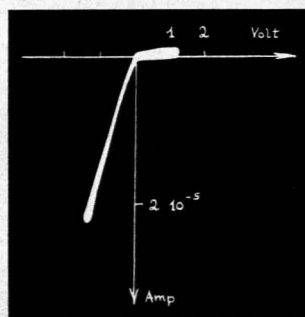


Abb. 8. Gleichrichterkennlinie einer CdSb-Probe.
Richtverhältnis 1 : 20, *p*-Typ.

auch *n*-Typ-Gleichrichtung auftritt, ist theoretisch insofern verständlich, als ein geringer Sb- oder Cd-Überschuß, wie unter (2) erwähnt, *n*-Leitung bewirkt. Die Abb. 7 und 8, in denen wir nach besonderen Eichmessungen Abszissen- und Ordinatenwerte eingetragen haben, lassen erkennen, daß bereits Richtverhältnisse bis zu 1 : 75 erreicht sind. Das bedeutet praktisch, daß man mit einem derartigen einfachen CdSb-Detektor im Radioempfang mehr als mit den besten synthetischen PbS-Kristallen fast, schon die Lautstärke wie mit Ge-Kristalldioden erreichen kann. Das in der Abb. 7 beobachtbare Abknicken der Sperrkennlinie liegt an der Unvollkommenheit der Meßanordnung, bei der die 50 Hz-Störungen nicht vollständig kompensiert waren. Auf eine Mitteilung noch besserer Charakteristiken und näherer Einzelheiten müssen wir vorläufig verzichten. Zweifellos lassen sich aber noch höhere Richtverhältnisse erzielen, wenn man feinere Spitzen wie bei den Ge-Dioden verwendet, so daß nicht wie hier allzu dicke Drähte gleichzeitig *p*- und *n*-leitende Bereiche berühren und Mittelwerte liefern.

B. Theoretische Deutung

Die hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse bedürfen noch einer theoretischen Erklärung, handelt es sich doch um einen völlig neuen Halbleitertypus, dessen Eigenschaften hier erstmals in allen Zusammenhängen aufgezeigt werden und der neben den bekannten Oxydations-, Reduktions- und Valenzhalbleitern einzuordnen ist. Dabei ist zu untersuchen, unter welchen Bedingungen Verbindungen aus rein metallischen Komponenten Halbleitereigenschaften zeigen können. Als erstes wäre hier die Frage nach dem Bindungs-

charakter des CdSb zu diskutieren. Eine nähere Untersuchung führt dazu, eine metallische Bindung anzunehmen, bei der alle Atome gleichberechtigt sind und die durch die abgespaltenen Elektronen zustande kommt⁶⁾⁷⁾. Das Cd gibt dabei 2, das Sb 5 Außenelektronen ab. Diese können nach quantenstatistischen Forderungen nicht beliebige Energien und Geschwindigkeiten annehmen. Vielmehr gibt es gewisse voneinander getrennte Energiebereiche, die nur eine bestimmte Zahl von Elektronen entsprechend der bestimmten Zahl von Energiezuständen aufnehmen. Ein vollbesetzter Energiebereich — auch Brillouinzone genannt — kann zum Leitungsmechanismus keinen Beitrag liefern, wie sich elektronentheoretisch leicht nachrechnen läßt⁹⁾. Nur nichtaufgefüllte Brillouinzone bedingen den mehr oder minder guten Ladungstransport im elektrischen Feld.

Die erläuterte Zonenstruktur ist durch die Kristallsymmetrie bedingt; und man ist bei Kenntnis aller Kristallparameter in der Lage, die einzelnen Energiezonen zu berechnen. So läßt sich zeigen, daß die 7 Außenelektronen des CdSb gerade die 7. Brillouinzone voll auffüllen und so für den Leitungsmechanismus ausfallen⁶⁾⁷⁾. Den Elektronen muß erst eine gewisse Aktivierungsenergie zugeführt werden, um sie aus dieser vollen Brillouinzone in die nächsthöhere, aber leere Zone herauszuheben. Eine derartige Zonenstruktur ist gerade für den Halbleiter typisch und führt auf die bekannte exponentielle Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur.

Die scharfen Maxima des elektrischen Widerstandes, der Hallkonstanten, der differentiellen Thermokraft und der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Zahl als Funktion der Konzentration im System Cd-Sb sind somit wesentlich durch die Kristallstruktur bedingte Festkörpereffekte. Sie gehen mit der Zerstörung dieser Struktur beim Schmelzen der Legierung CdSb verloren und bedingen z.B. einen deutlichen Sprung der elektrischen Leitfähigkeit, die sich der eines Metalles besser annähert.

Im Rahmen dieser Deutung ist nun verständlich, daß zusätzliche Störniveaus auch durch Fremdmetallzusätze erzeugt werden können, die je nach Lage ihrer Energieterne Defekt- oder Überschußhalbleitung hervorrufen. Natürlich ist es dabei auch möglich, daß bei inhomogenen Legierungen *p*- und *n*-leitende Bereiche nebeneinander bestehen, wie es durch die unter (5) angedeuteten Gleichrichterversuche bewiesen wird.

Dieser Übersichtsbericht über unsere ersten Messungen an halbleitenden intermetallischen Verbindungen ist zunächst nur von grundsätzlichem Interesse; ob diese Materialien auch technisches Interesse verdienen, insofern als sie an Stelle von Ge oder Si z.B. in Kristalldioden oder Transistoren mit Vorteil verwandt werden können, wagen wir heute noch nicht zu entscheiden. Der hohe spezifische Widerstand und die hohe Beweglichkeit lassen dies besonders im Falle des CdSb als nicht ausgeschlossen erscheinen, falls die Lebensdauern von Elektronen und Defektelektronen genügend groß sind.

Zusammenfassung

Bei den stöchiometrischen intermetallischen Verbindungen binärer Legierungssysteme (z.B. Au-Cu) beobachtet man bekanntlich infolge ihres hohen Ordnungsgrades Widerstandsminima, deren Betrag annähernd den Wert der

reinen Metallkomponenten erreicht. Demgegenüber zeigen die hier mitgeteilten neuen Untersuchungen an anderen Legierungssystemen, wie Cd-Sb, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gerade bei den geordneten Phasen einen steilen Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstandes um 4 bis 5 Zehnerpotenzen.

Unsere Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen 10° und 700°abs. , des Hall-Effektes, der Widerstandsänderungen im Magnetfeld, der Thermokraft und des Gleichrichtereffektes an Proben mit variierten Zusätzen zeigen übereinstimmend, daß sich diese intermetallischen Verbindungen wie echte Eigen- oder Störstellenhalbleiter verhalten. Reinstes stöchiometrisches CdSb erreicht $\rho_{293^\circ} = 2,4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.

Eine theoretische Deutung ist im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle möglich. Am Beispiel des CdSb, dessen Kristallstruktur bekannt ist (rhombisch), wird erläutert, wie das Halbleiterverhalten durch die Auffüllung der 7. Brillouinzone zu verstehen ist.

Zum Schluß wird auf die Frage der technischen Verwendungsmöglichkeiten dieser halbleitenden intermetallischen Verbindungen an Stelle von Ge oder Si als Kristalldioden oder Transistoren kurz eingegangen.

Literatur

- ⁴⁾ V. Pospíšil, Ann Physik (5) **18** (1933), S. 497.
- ²⁾ Zusammenfassende Darstellung: E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1948.
- ³⁾ L. Nordheim, Naturw. **16** (1928), S. 1042.
- ⁴⁾ M. v. Laue, Ann. Physik (4) **56** (1918), S. 497.
- ⁵⁾ A. Eucken und G. Gehlhoff, Ber. dtsh. phys. Ges. **14** (1912), S. 169.
- ⁶⁾ G. Lautz, Dissertation, Braunschweig 1952.
- ⁷⁾ E. Justi und G. Lautz, Z. Naturf. **7a** (1952), S. 191.
- ⁸⁾ E. Justi und G. Lautz, Z. Naturf., erscheint demnächst.
- ⁹⁾ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer, Berlin 1936.